

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-260555

(43)Date of publication of application : 18.11.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 8/02

(21)Application number : 60-104547

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 15.05.1985

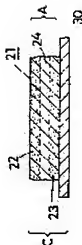
(72)Inventor : HORII YUJI  
FUKUSATO RYUICHI  
AOKI MAMORU

## (54) COMPOUNDED CONSTITUENT ELEMENT FOR INTERNAL REFORMING TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a multifunctional element as a negative electrode, reformer of fuel, path of fuel gas and charge collector by making a porous metal electrode layer filled with sintered metal fine powder at one side and a porous catalyst layer supporting reforming catalyst at another side of a conductive porous plate and forming the clearance between said electrode layer and porous catalyst layer as the path of fuel gas.

**CONSTITUTION:** A compounded constituent element A has a porous metal electrode layer 22 filled with sintered metal fine powder at one side and a catalyst layer 23 supporting fine granular reforming catalyst at another side of a conductive porous plate 21 and besides has a porous clearance layer 24. Therefore, the compounded constituent element A can make one side of the porous plate 21 function as a negative electrode, the catalyst layer at another side as a reformer, and furthermore the conductive porous plate itself as a charge collector which is a conductor to a separator. That is to say, the compounded constituent element compoundly has multifunction as a negative electrode, reformer, charge collector and path of fuel gas.



⑫ 公開特許公報(A) 昭61-260555

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/06  
8/02

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H  
R-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素

⑯ 特 願 昭60-104547

⑰ 出 願 昭60(1985)5月15日

⑱ 発 明 者 堀 井 雄 二 西宮市松園町10-14  
⑲ 発 明 者 福 里 隆 一 芦屋市高浜町9-1-1912  
⑳ 発 明 者 青 木 守 神戸市須磨区横尾2-26-16  
㉑ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
㉒ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素

2. 特許請求の範囲

- (1) 導電性を有する多孔質板の片面側に電極としての焼結金属微粉末が充填されてなる電極層を有し、他面側にはリフォーミング触媒が担持されてなる多孔質触媒層を有すると共に、上記電極層と上記多孔質触媒層との間の空隙の多孔質層又は上記多孔質触媒層が燃料ガス通路に形成されていることを特徴とする内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。
- (2) 多孔質板が金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。
- (3) 焼結金属微粉末がニッケル、ニッケルクロム合金又はニッケルコバルト合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(4) リフォーミング触媒がニッケル、鉄又はニッケル鉄合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(5) リフォーミング触媒が担体に担持されていることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(6) 担体がアルミナ、チタニア又はジルコニアであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(7) リフォーミング触媒がコバルト、マンガン、タングステン又はモリブデンの1種又は2種以上からなる助触媒を含むことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(8) 多孔質板の多孔質層側にセパレータとしての金属板が一体に積層接合されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

オーミング式燃料電池のための複合化構成要素。

(9) (a)導電性を有する多孔質板の片面に金属微粉末を充填する工程

(b)多孔質板の他面側にリフォーミング触媒又はその前駆体を分散させる工程

(c)上記金属微粉末を焼成する工程、及び

(d)上記リフォーミング触媒又はその前駆体を焼成する工程

を含むことを特徴とする内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

04 多孔質板が金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

05 金属微粉末がニッケル、ニッケル-クロム合金又はニッケル-コバルト合金であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

06 リフォーミング触媒がニッケル、鉄又はニ

ッケル-鉄合金であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

07 リフォーミング触媒が担体に担持されていることを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

08 担体がアルミナ、チタニア又はジルコニアであることを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

09 リフォーミング触媒がコバルト、マンガン、タングステン又はモリブデンの1種又は2種以上からなる助触媒を含むことを特徴とする特許請求の範囲第12項又は13項記載の内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内部リフォーミング式燃料電池のた

めの複合化構成要素及びその製造方法に関し、詳しくは、特に、溶融炭酸塩型燃料電池のための負極、リフォーマ、燃料又は酸化剤ガス通路、及び集電体としての機能を多元的に備えた複合化構成要素として使用するに好適な複合体構造物及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

近年、電解質として溶融炭酸塩を用いて、高温で作動させる溶融炭酸塩型燃料電池が、高い発電効率を有するうちに、利用可能な燃料の種類が多いこと、白金等のような貴金属触媒を必要としないこと、高温作動させるために質の高い排熱が回収されること等のために、注目を集めており、実用化が進められている。

このような溶融炭酸塩型燃料電池の従来の代表例を第4図に示す。即ち、溶融炭酸塩を含む電解質板11を挟んで正極12と負極13が積層されて単電池14が構成され、この単電池が集電体15と導電性のセパレータ16を介して多数積層されている。このようにして、各単電池の正極が隣

接する単電池の負極と電気的に接続されて、すべての単電池が直列に接続されてなる溶融炭酸塩型燃料電池が構成される。セパレータ16には、通常、一方の面には燃料ガスの通路としての溝17が設けられており、他方の面には酸化剤ガスの通路としての溝18が設けられており、燃料ガスとしては例えば水素及び/又は一酸化炭素が、また、酸化剤としては、例えば空気と炭酸ガスとが供給されて、所定の電気化学的反応が行なわれる。

しかし、燃料として、水素及び/又は一酸化炭素以外のもの、例えば、メタン等のLNGやメタノール等を用いる場合は、これらの燃料は予めリフォーミングによつて、水素及び/又は一酸化炭素に変換される。このようなリフォーミングには、外部リフォーミング方式と内部リフォーミング方式とが知られている。

外部リフォーミング方式は、リフォーマを電池外に配設し、燃料を予めリフォーミングした後に電池の燃料ガス通路に供給する方式である。これに対して、内部リフォーミング方式は、電池の高

い作動温度を利用して、電池内で燃料をリフォーミングする方式であつて、従来は、例えば、負極に対面するセパレータ表面か、又は第5図に示すように、セパレータ16に対面する負極13の表面に溝19を設け、この溝内に微粒子状のリフォーミング触媒20を充填することによつて、燃料ガス通路にリフォーマを兼ねさせ、この燃料ガス通路にLNG等の燃料を供給して、水素及び／又は一般化炭素へのリフォーミングと本来の電池反応とを負極において同時に行なわせるものである。

いずれにしても、上記のような従来の溶融炭酸塩型燃料電池においては、正極としては、代表的には、ニッケル粉末を水素中で高温で焼結し、気孔率60%程度の多孔質シートとし、これを表面酸化処理して導電性を与えたニッケル多孔質板が用いられている。負極としては、ニッケルクロム又はニッケルコバルト等のようなニッケル合金からなる多孔質体が用いられている。また、セパレータとしては、高い導電性を有すると共に、気体不透過性及び耐食性にすぐれることが要求さ

れるので、従来、ステンレス鋼やそのニッケルクラッド板が用いられている。

上記のような溶融炭酸塩型燃料電池は、従来、上記した各構成要素、即ち、正極、電解質板、負極、セパレータ、及び集電体のそれぞれを単独にて製作し、これを所定の順序に積層し、組立てることによつて製造されている。但し、集電体は、電極やセパレータの構造によつては省略されることがある。

従つて、従来の溶融炭酸塩型燃料電池においては、各構成要素を高い製作精度にて製作し、且つ、各構成要素間に良好な接触を保持して組立てても、長時間の連続運転においては、各構成要素が機械的、熱的な原因によつて不均一な形状変化、例えば、伸縮を生じて、次第に各構成要素間の接触抵抗が増大し、このようにして、電池出力の低下を招き、更には、電池の発熱を増大させる。勿論、各構成要素を多数積層して、組立てる方法は、生産効率に劣るうえに、組立後の電池自体の保守管理も容易ではない。

更に、各構成要素は、電池容積を小型化するために、一般に、厚み1mm程度、寸法数十cm乃至1m角程度の薄板状に加工されているので、変形しやすく、強度も十分ではない。特に、電極は、前述したように、通常、多孔度50%以上の焼結金属板からなるので、製造時や組立時に損傷が多い。このような電極の破損を防止するために、従来、金網にて補強することも提案されているが、尚、強度は不十分である。

また、前述したように、一般に各構成要素の製作に当たつては、高い寸法精度が要求され、しかも、電極とセパレータとの間に燃料又は酸化剤のための通路として、通常、セパレータ又は電極の表面に溝が刻設されるので、このような加工も、製作上の寸法精度要求を高めるうえに、電池の製造工程数を増加させることとなる。

更に、内部リフォーミング式溶融炭酸塩型燃料電池の製造においては、前述したように、負極又はセパレータの溝内にリフォーミング触媒を均一に充填することは容易ではなく、作業も煩瑣であ

つて、電池の生産性が著しく劣る。このように、触媒が負極又はセパレータの溝内に均一に充填されていないときは、各溝に沿つての燃料ガスの圧力損失が異なることとなり、その結果、燃料ガスが各燃料通路に均一に分配され難くなつて、電極の面積全体にわたつて様な反応が行なわれず、温度分布幅も大きくなる。即ち、電極に熱応力が発生し、割れ等が生じやすくなる。また、当初は負極又はセパレータの溝に触媒を均一に充填し得ても、その後の各構成要素の積層や組立に際して、粒子状触媒が溝内で移動して、充填状態が不均一な方向に変化することもある。

#### (発明の目的)

本発明者らは、溶融炭酸塩型燃料電池における上記した種々の問題を解決するために鋭意研究した結果、上記した構成要素の幾つか、即ち、少なくとも、負極、燃料のリフォーマ、燃料ガス通路、及び集電体としての要素を多元的に備えた複合化構成要素を一体的に得ることに成功して、本発明を完成するに至つたものである。

従つて、本発明は、一般には、燃料電池のための複合化構成要素及びその製造方法を提供することを目的とし、特に、内部リフォーミング式溶融炭酸塩型燃料電池のための多元的機能を備えた複合化構成要素として使用するに好適な複合体構造物及びその製造方法を提供することを目的とする。(発明の構成)

本発明による内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素は、導電性を有する多孔質板の片面側に電極としての焼結金属微粉末が充填されてなる電極層を有し、他面側にはリフォーミング触媒が担持されてなる多孔質触媒層を有すると共に、上記電極層と上記多孔質触媒層との間の空隙の多孔質層又は上記多孔質触媒層が燃料ガス通路に形成されていることを特徴とする。

また、かかる本発明による内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素の製造方法は、

- (a) 導電性を有する多孔質板の片面に金属微粉末を充填する工程
- (b) 多孔質板の他面側にリフォーミング触媒又

- はその前駆体を分散させる工程
- (c) 上記金属微粉末を焼成する工程、及び
- (d) 上記リフォーミング触媒又はその前駆体を焼成する工程を含むことを特徴とする。

以下、詳細に本発明による燃料電池のための複合化構成要素について説明する。

本発明において、導電性を有する多孔質板としては、金属材料からなる多孔質板、例えば、焼結金属、金属繊維、発泡金属等からなる多孔質板や、表面に銅やニッケルのような金属めつきを施して導電性を付与した多孔質セラミック板、例えば、焼結多孔質アルミナ板等を好適に用いることができる。このような導電性多孔質板は、通常、50～90%程度の多孔度を有し、市販品として入手することができる。特に、溶融炭酸塩型燃料電池における電極として用いる場合は、この多孔質板は、導電性、耐食性、耐焼結性等にすぐれるニッケル又はその合金からなることが好ましい。しかし、多孔質板を負極として機能させる場合は、銅

からなる多孔質板も用いることができる。

本発明による燃料電池用複合化構成要素は、このような導電性多孔質板の片面側に、その表面から厚みの1/4乃至3/4程度にわたつて、負極電極として機能する焼結金属微粉末が充填されていると共に、他面側にリフォーミングのための微粒子状触媒が担持されている。

ここに、本発明においては、多孔質板において、上記片面側の焼結金属微粉末が充填されている電極層と、他面側の微粒子状リフォーミング触媒が担持されている触媒層との間に空隙が残され、この空隙を燃料ガス通路として機能させることが好ましい。しかし、多孔質板への微粒子状触媒の担持量を調整することによつて、この触媒層に燃料ガスの流通を許す程度の多孔度を保持させるときは、この多孔質触媒層自体を燃料ガス通路として機能させることができるので、多孔質板片面側の上記電極層と他面側の上記触媒層との間には必ずしも空隙が残される必要はない。

即ち、本発明によれば、導電性多孔質板におい

て、その片面の電極層を多孔質金属負極として機能させると共に、他面側の多孔質触媒層をリフォーマとして機能させ、且つ、上記したように、負極層と触媒層との間の空隙、又は多孔質の触媒層自体を燃料ガス通路として機能させるのである。

本発明においては、負極のための上記焼結金属微粉末としては、溶融炭酸塩型燃料電池の負極として一般に用いられている金属の微粉末でよく、例えば、ニッケル合金、例えば、ニッケル-クロム合金、ニッケル-コバルト合金等が好ましく用いられる。ここに、導電性多孔質板の厚みは、できる限り薄いことが好ましく、通常、0.3～1.5mmが適当であり、また、焼結金属微粉末の粒径は1～10μmが適当であるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明においては、上記リフォーミング触媒としての活性金属種としては、通常、ニッケル、鉄、ニッケル-鉄合金の1種又は2種以上等、従来より溶融炭酸塩型燃料電池のためのリフォーミング触媒として知られているものが任意に用い

られるが、上記例示した触媒に限定されるものではない。これら活性金属種は、好ましくは、触媒の耐久性や耐イオン性を向上させるために、コバルト、マンガン、タングステン、モリブデン、又はこれらの1種又は2種以上が助触媒として併用される。更に、かかる活性金属種からなる触媒は、適宜の担体に担持されていることが好ましい。このような担体には、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

上記のような本発明による燃料電池用複合化構成要素の好ましい製造方法を挙げる。

まず、導電性多孔質板に電極としての焼結微粉末を充填するには、本発明に従つて、好ましくは次の方法によることができる。

即ち、金属微粉末に少量の溶解剤及び水を加え、十分に混合する。次に、これにバインダーとしての適宜の水溶性樹脂の水溶液、可塑剤及び水を適宜量加え、十分に混合して、スラリーを得、このスラリーを例えばフッ素樹脂コーティングした樹

脂フィルム上に流延し、表面をブレードにて平滑化して、乾燥させて、金属微粉末と上記バインダーはかの添加剤とからなる薄いシート状のグリーン体を形成する。

次いで、このグリーン体を導電性多孔質板の片面に載置し、プレスやロール圧延等の適宜手段による軽度の圧化を加えることにより、グリーン体を多孔質板の表面層にいわば押し込んで、多孔質板の片側表面層に金属微粉末を充填する。この後、適宜の焼成雰囲気下にこれを加熱炉にて焼成し、バインダー、可塑剤、溶剤等を除去すれば、負極としての焼結金属微粉末が片面側に充填され、他面側は当初の多孔度50～90%程度の多孔質層を保持している多孔質板を得ることができる。このような多孔質板への焼結金属微粉末の充填層の厚みは、例えば、上記グリーン体の厚みを多孔質板の厚みに応じて、適宜に選択することによつて調整することができる。

例えば、金属微粉末として、ニッケルクロム合金微粉末を充填した多孔質板を水素雰囲気下

に1000℃又はそれ以上の温度で焼成することによつて、上記合金微粉末の焼結微粉末を含む負極として用いることができる多孔質板を得ることができる。尚、金属微粉末としてニッケル微粉末を上記のようにして多孔質板の片面側に充填した後、これを空気のような酸化性雰囲気下に1000℃又はそれ以上の温度で適宜時間焼成することによつて、表面に酸化ニッケル微粉末を含み、従つて、正極として用いることができる多孔質板を得ることができる。

次に、本発明においては、上記のようにして、片面側を多孔質金属電極化された導電性多孔質板の他面側にリフォーミング触媒を担持させることによつて、内部リフォーミング式燃料電池のための複合化構成要素を得ることができる。リフォーミング触媒を多孔質板に担持させるには、好ましくは、次の方法によることができる。

即ち、前記した触媒、助触媒及び担体のそれぞれの微粒子に前記と同様のバインダー、溶剤としての水、可塑剤、溶解剤等を混合してスラリーを

調製し、このスラリーを前記と同様にして薄いシート状のグリーン体に成形する。触媒、助触媒及び担体の微粒子の混合物を予め造粒しておき、これを上記のようにしてグリーン体に成形してもよい。尚、上記触媒、助触媒及び担体には、後述する焼成によつて、それぞれ活性化される前駆体を含むものとする。

次いで、このグリーン体を導電性多孔質板の他面側の表面上に載置し、電極用金属微粉末の充填と同様にして、グリーン体を多孔質板の他面側の表面層に分散充填した後、これを加熱炉にて、好ましくは溶融炭酸塩型燃料電池の作動温度に近い温度、例えば、650℃程度の温度にて焼成し、バインダー、可塑剤、溶剤等を除去すると共に、触媒、助触媒及び担体、金属又はこれらの前駆体をそれぞれ活性な触媒金属種、助触媒及び担体に活性化すれば、多孔質板の片面側に多孔質金属電極層を有すると共に、他面側にリフォーミング触媒微粒子が担持されてなる多孔質触媒層を有する導電性多孔質板を得ることができる。

尚、通常は、電極用金属微粉末を焼結するのに好適な温度は1000℃又はそれ以上が好ましく、一方、触媒や助触媒、担体等を活性化するために好適な焼成温度は1000℃よりも低い温度であるので、上記のように、電極用金属微粉末の焼結と、触媒、助触媒や担体の活性化焼成とは別の工程として行なうことが好ましい。しかし、必要ならば、同時に行なつてもよい。

また、リフォーミング触媒を担持させるための別の方法として、担体及び必要に応じて助触媒を含み、触媒を含まないグリーン体を形成し、先ず、これを用いて予め担体及び必要に応じて助触媒のみを多孔質板の他面側に担持させ、これを焼成して活性化した後に、触媒活性種及び必要に応じて助触媒や、又はそれらの前駆体を含むグリーン体を用いて、同様に触媒及び必要に応じて助触媒を担持させ、焼成してもよい。

更に、別の方法として、上記のように、多孔質板に担体及び必要に応じて助触媒を担持させた後、これに触媒前駆体の水溶液、例えば、ニッケルを

活性金属種とする場合は、硫酸ニッケル等のニッケル塩と必要に応じて助触媒前駆体としての水溶性化合物を含む水溶液を多孔質板に含浸させ、このようにして、触媒前駆体及び必要に応じて助触媒を多孔質板に分散させた後、これを焼成してもよい。また、必要に応じて、上記前駆体の水溶液に代えて、触媒及び必要に応じて助触媒の前駆体を含む懸濁液を用いてもよい。

上記いずれの方法によつてリフォーミング触媒を担持させる場合も、前述したように、多孔質金属電極層とこの触媒層との間には、空隙層を残すか、又は形成された多孔質触媒層が燃料ガスの通過を許す程度の多孔度を有するように触媒の担持密度が調整される。触媒層の厚みや触媒の担持密度は、例えば、上記グリーン体の厚みやグリーン体における触媒、助触媒及び／又は担体の量によつて調整することができる。

第1図に以上のようにして得られる本発明による燃料電池のための複合化構成要素を示す。即ち、本発明の複合化構成要素Aは、導電性多孔質板2

1の片面側に焼結金属微粉末が充填されてなる多孔質金属電極層22を有し、他面側には微粒子状のリフォーミング触媒が担持されてなる触媒層23を有し、更に、これら電極層と触媒層との間に多孔質の空隙層24を有している。従つて、かかる複合化構成要素Aは、片面側において負極として機能させることができ、多孔質板の他面側の触媒層をリフォーミング触媒として機能させることができると共に、上記空隙層を燃料ガス通路として機能させることができ、更に、導電性多孔質板自体をセパレータへの導電体である集電体として機能させることができる。即ち、本発明による燃料電池用複合化構成要素Aは、負極、リフォーミング触媒及び燃料ガス通路としての多元機能を複合的に有する。

更に、第2図には本発明による複合化構成要素の別の実施例を示す。この複合化構成要素Bは、導電性多孔質板21の片面側に焼結金属微粉末が充填されてなる金属電極層22を有し、他面側には微粒子状のリフォーミング触媒が担持されてな

る多孔質触媒層23を有し、更に、この触媒層に燃料ガスの流通を許す程度の多孔度を保持させてなり、従つて、かかる複合化構成要素Bは、片面側において負極として機能させることができると共に、多孔質板の他面側の多孔質の触媒層をリフォーミング触媒及び燃料ガス通路として機能させることができる。勿論、上記と同じく、導電性多孔質板自体がセパレータへの導電体である集電体としても機能する。

また、第1図及び第2図には、本発明による別の複合化構成要素Cが示されている。この複合化構成要素Cは、上記のように負極層22を備えた多孔質板21の触媒層23側に、例えば、金属板がセパレータ30として積層され、好ましくは一体的に接合されて構成されている。従つて、かかる複合化構成要素Cは、負極、リフォーミング触媒、燃料ガス通路及びセパレータとしての機能を複合的に有して、電解質板を除く電池構成要素の一体的な複合構造体を構成する。上記セパレータとしては、例えば、ステンレス鋼板、ニッケル板、

ニッケル被覆ステンレス鋼板等、従来のセパレータ材を用いることができる。

前述したところから明らかなように、第3図に示すように、前記したような導電性多孔質板31の片面に正極として機能する焼結金属微粉末、例えば、ニッケル微粉末又は酸化ニッケル微粉末を充填して正極層32を形成し、他面側を当初の多孔質層34とすれば、この導電性多孔質板は、正極として機能させることができると共に、上記多孔質層を酸化剤ガス通路として機能させることができる。

従つて、第3図に示すように、それぞれ多孔質層34及び23をセパレータ30に対面させて、この正極として機能する多孔質板31をセパレータ30の片面側に積層し、他面側に前記した負極として機能する多孔質板21を積層することによつて、本発明による更に別の複合化構成要素Dを得ることができる。かかる複合化構成要素Dを電解質板40と交互に積層すれば、第3図に示すように、直ちに溶融炭酸塩型燃料電池を得ることが

できる。

特に、多孔質板が前述したような金属材料からなるときは、セパレータを例えば拡散接合、点溶接、ろう付け等によつて、多孔質板の上記多孔質層側表面に一体的に接合することによつて、複合化構成要素は、電極、集電体、燃料又は酸化剤のための通路並びにセパレータとしての機能を複合的に有し、複合機能化が一層高められる。

(発明の効果)

以上のように、本発明の燃料電池用複合化構成要素によれば、溶融炭酸塩型燃料電池の製造において、独立した構成要素の積層数を著しく低減することができると共に、従来の複数の構成要素が一体化されており、特に、リフォーミングのための微粒子状触媒が多孔質板上に固定されているので、長時間にわたる運転によつても、各構成要素の不均一な変形による接触状態の悪化を防ぐことができ、更に、触媒の充填状態やその経時変化によつて、不均一なリフォーミング反応が生じないので、構成要素間の接触抵抗を小さくして、電池

出力を安定に且つ高く保持することができる。

また、従来の溶融炭酸塩型燃料電池においては、構成要素、特に、電極の強度が不十分であつて、その他の構成要素との積層及び組立において、細心の注意が必要とされているが、本発明による複合化構成要素によれば、電極は多孔質板と一体化されているので、強度が大きく、更に、使用中の熱応力による割れも防止することができる。また、前述したように、負極を兼ねる導電性多孔質板の多孔質層が燃料ガス通路として機能するので、従来の電極やセパレータにおけるように、それらの表面にこれらの通路を刻設する必要もない。

更に、上記のように、溶融炭酸塩型燃料電池の製造において、組立部品数が減少することから、積層における寸法精度が向上し、積層及び組立を容易にして、電池製造の効率を高くすることができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるもの

ではない。

実施例1

平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ のニッケル-クロム合金(クロム量10重量%)微粉末に少量の溶解剤及び水を加え、混合し、更に、これにポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの混合物の水溶液をバインダーとして、可塑剤及び水の適宜量と共に加え、十分に混合して、スラリーを得た。このスラリーをフッ素樹脂コーティングしたポリエスチル樹脂フィルム上に流延し、表面をブレードにて平滑化し、乾燥させて、上記金属微粉末を含む薄いシート状のグリーン体を調製した。

次に、このグリーン体を導電性ニッケル多孔質板(厚み2mm、寸法 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 、多孔度75%)の片面に載置し、プレスにて軽度の圧化を加えて、グリーン体を焼結ニッケルよりなる導電性多孔質板の表面層に充填した。この後、これを酸素雰囲気下にて $1000^\circ\text{C}$ の温度で5分間焼成することによつて、負極として用いることができる多孔質板を得た。この多孔質板において、電極厚みは0.5

～0.7 mmであつた。

次に、上記において、ニッケルクロム合金微粉末に代えて、担体としてのアルミナ微粒子を用いた以外は、全く同様にして、アルミナを含有するグリーン体を調製した。前記多孔質金属電極層を片面に有する導電性多孔質板の他面側にこのグリーン体を載置し、同様にして、アルミナを分散充填した後、空気雰囲気下にて650℃の温度で20時間焼成して、アルミナを活性化した。

この後、このアルミナ充填層に硫酸ニッケル水溶液を含浸させ、水素雰囲気下で650℃の温度で1.5時間焼成して、触媒活性層としてニッケルを含む触媒層を形成した。この触媒層の厚みは1.3～1.5 mm、空隙率は、多孔質板の容積重量と用いた各材料の密度とから推定して、43%であつた。また、触媒担持量はアルミナに対して19重量%であつた。

以上のようにして得られた多孔質板は、片面に多孔質金属電極層を有し、他面側にリフォーミング触媒層を有し、且つ、この触媒層は燃料ガスの

通過を許す程度に尚、高度に多孔質であつた。

比較のために、多孔質板を用いることなく、前記と同じニッケルクロム合金からなる金属微粉末を上記と同じ焼結条件にて板材に焼結して、負極板としての厚み2 mmの多孔質電極板を得た。この負極板は、従来、熔融炭酸塩型燃料電池において、負極として用いられているものと実質的に同じである。

このようにして得た本発明による電極及びリフォーミング機能を有する複合化構成要素と、上記比較品としての従来の多孔質金属負極板について、それぞれ曲げ強度を測定した。本発明による複合化構成要素は79 kg/cm<sup>2</sup>であり、比較品としての負極は23 kg/cm<sup>2</sup>であつて、本発明による複合化構成要素は、強度において改善されている。

#### 実施例 2

実施例 1 において得た複合化構成要素のリフォーミング機能を評価するために、触媒層との間に空隙を残すようにして、複合化構成要素を2枚のステンレス鋼板間に支持し、上記空隙に下記の燃

料ガスを供給して、反応後のガスの組成を分析した。

また、比較のために、アルミナを担体とするニッケルからなる市販のリフォーミング触媒（ニッケル担持量18重量%）を45メツシ通過に粉碎し、上記複合化構成要素の担持量と同量を2枚のステンレス鋼板間に充填し、上記と同様にしてリフォーミング機能を評価した。

供給燃料ガスは、メタン25%、水蒸気70%及び水素5%からなり、反応条件は、空間速度1120 hr<sup>-1</sup>、反応温度650℃とした。反応後のガス組成を表に示す。

	本発明品	比較品
メタン	10.4	9.6
炭酸ガス	7.3	7.4
水素	40.5	42.1
水蒸気	39.4	38.0
一酸化炭素	2.5	2.9

即ち、本発明による複合化構成要素のメタン転

化率は48.3%、比較品のそれは51.7%であるので、本発明品は十分に実用的なリフォーミング機能を有することが理解される。

#### 実施例 3

実施例 1 におけるニッケルクロム合金を含むグリーン体の調製において、ニッケルクロム合金に代えて、平均粒径2.5 μmのニッケル微粉末を用いた以外は、全く同様にして、ニッケル微粉末を含むグリーン体を調製し、これを同様にして焼結ニッケルよりなる導電性多孔質板の表面層に充填した。この後、これを空気雰囲気下にて1050℃の温度で10分間焼成することによつて、表面に酸化ニッケル微粉末を含む正極として用いることができる多孔質板を得た。この多孔質板において、電極厚みは0.6～0.8 mmであつた。

そこで、この正極として機能する複合化構成要素と、実施例 1 において得た負極として機能する複合化構成要素にて電解質板を決むと共に、各多孔質板をそれぞれ電池端板にて支持して、熔融炭酸塩型燃料電池単電池を構成した。

この単電池を以下に示す条件にて作動させた。

温度 650℃

ガス組成

燃料ガス メタン40%

水蒸気60%

酸化剤ガス 空気70%

炭酸ガス30%

圧力 1気圧

電流密度 0.12W/cm<sup>2</sup>

電解質板  $\text{LiAlO}_2$  40重量%

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  32重量%

$\text{K}_2\text{CO}_3$  28重量%

の混合物をホットプレスした厚み1mmの板

100～150時間後に電池性能が安定し、0.80Vの起電力を有した。

また、運転を開始して200時間後に運転を停止し、冷却後に電池を分解した。しかし、正極及び負極共に割れ発生もなく、何ら外観的な変化が認められなかった。

尚、触媒層をもたないほかは、正確に同じ正極又は負極として機能する構成要素を製作して単電池を構成し、水素80%と炭酸ガス20%とからなる燃料ガスを用いて、上記と同じ条件にて電池を作動させた場合は、起電力は0.80～0.82Vであつた。従つて、本発明による複合化構成要素を用いる内部リフォーミング式燃料電池によれば、メタンを燃料ガスとして、外部リフォーミングを行なうことなく、ほぼ同じ起電力を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

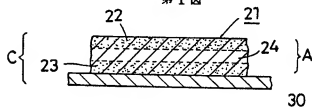
第1図は、本発明による燃料電池のための複合化構成要素の実施例を示す要部断面図、第2図は、本発明による別の複合化構成の実施例を示す要部断面図、第3図は、本発明による更に別の実施例としての複合化構成要素を組み込んでなる溶融炭酸塩型燃料電池の要部を示す断面図、第4図は、従来の溶融炭酸塩型燃料電池の代表例の要部構成を示す一部分解斜視図、第5図、従来の溶融炭酸塩型燃料電池における負極及びセパレータを示す

要部断面図である。

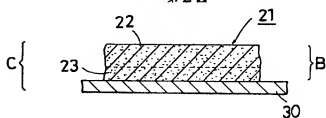
11…電解質板、12…正極、13…負極、14…単電池、15…集電体、16…セパレータ、17…燃料通路、18…酸化剤通路、19…溝、20…微粒子状リフォーミング触媒、21…導電性多孔質板、22…負極層、23…リフォーミング触媒層、24…空隙層、30…セパレータ、31…導電性多孔質板、32…正極層、34…多孔質層、40…電解質板、A、B及びC…複合化構成要素。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所  
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

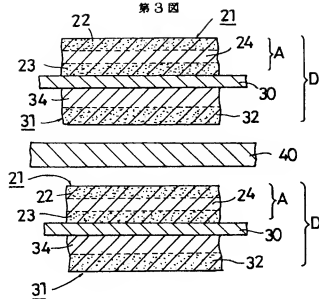
第1図



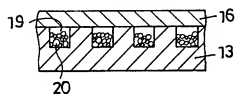
第2図



第 3 図



第 5 図



第 4 図

